Über

die Elektrolyse des Estersalzes der Monobenzylmalonsäure

sowie des

Dibenzylessigsauren Kaliums mit fettsauren Salzen.

Von der technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation

von

Gottfried Hauser

aus Augsburg.

Referent: Herr Prof. Dr. Muthmann.
Korreferent: Herr Prof. Dr. Lipp.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1901.

Vorliegende Arbeit wurde im Elektrochemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Privatdozenten Dr. Hans Hofer für seine wertvollen Ratschläge und das mir stets bezeugte Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Herrn Runge in Nürnberg

aus Dankbarkeit zugeeignet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0090

Einleitung.

Bei dem weitern Ausbau ihrer wichtigen elektrosynthetischen Reaktion haben v. Miller und Hofer auch das Estersalz der Tricarballylsäure mit essigsaurem Kalium elektrolysiert und die gewünschte Synthese, im Falle des durch Drittelverseifung aus dem Triester entstehenden Estersalzes, erreichen können. Als sie aber das Estersalz für sich der Elektrolyse unterwarfen, trat die erwartete synthetische Reaktion nicht ein; dasselbe gehörte also zu der Reihe solcher Estersalze, welche nicht die Brown und Walkersche Reaktion zeigen. Dieser merkwürdige Unterschied im Verhalten des Estersalzes der Tricarballylsäure für sich und im Gemisch mit essigsaurem Kalium beweist, dass dem letzteren, kurz ausgedrückt, eine elektrosynthesenbegünstigende Eigenschaft zukommen muss; es lag der Schluss daher nahe, dass auch andere Estersalze, bei welchen Brown und Walker die Synthese nicht gelang, im Gemisch mit essigsaurem Kalium elektrosynthetisch reagieren könnten.

Als ein sehr hervorstechendes Beispiel wurde von v. Miller und Hofer (Zeitschrift für Elektrochemie 4. 54), allerdings vorläufig nur qualitativ, das Estersalz der Monobenzylmalonsäure mit essigsaurem Kalium elektrolysiert und dabei konstatiert, dass nun in der That dieses Estersalz, bei dem Brown und Walker ein synthetisches Produkt nicht erhielten, den erwarteten α-Methylhydrozimmtsäureester nach folgender Gleichung lieferte:

$$\begin{array}{r} C_6H_5CH_2\text{-}CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COO\text{-} \end{cases} \\ CH_3\text{-}\,|\,COO\text{-} \end{array} = C_6H_5CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOC_2H_5 + 2CO_2.$$

Ueberraschenderweise wurde dabei aber auch der nach dem Schema der Brown und Walkerschen Reaktion aus zwei elektrolytischen Resten der Benzylmalonestersäure mögliche Dibenzylbernsteinsäureester erhalten, der bei der Elektrolyse des Estersalzes nach Brown und Walker sich nicht bildet.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2\text{-}CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COO\text{-} \\ COO\text{-} \\ COOC_2H_5 \end{cases} \\ C_6H_5CH_2\text{-}CH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5CH_2\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5CH_2\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad + 2CO_2 \end{array}$$

Es erschien nunmehr wichtig, dieses qualitative Ergebnis sicher festzustellen und ferner über die Nebenprodukte genaue Kenntnis zu erhalten. Gleichzeitig war es wünschenswert, auch andere fettsaure Salze auf ihre synthesenbegünstigende Eigenschaft bei der Elektrolyse des Estersalzes der Benzylmalonsäure zu prüfen.

Diese Aufgabe wurde mir von Herrn Dr. Hans Hofer übertragen.

In erster Linie gelang es mir bei meinen genauen Versuchen festzustellen, dass bei der Elektrolyse des monobenzylmalonsauren Kaliums mit essigsaurem Kalium in der That die von v. Miller und Hofer angegebenen Produkte erhalten werden, also α-Methylhydrozimmtsäureester und Dibenzylbernsteinsäureester neben den nicht synthetisch sich bildenden Körpern, Zimmtsäureester und Hydrozimmtsäureester.

Bezüglich der beiden letzteren hatten v. Miller und Hofer folgende Reaktionsgleichung aufgestellt, analog der von Brown und Walker gegebenen für die Entstehung von Buttersäureester und Crotonsäureester bei der Elektrolyse von methylbernsteinsaurem Estersalz.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2\text{-}CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COO\text{-} \\ COO\text{-} \\ COOC_2H \end{cases} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \nearrow \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad H \\ C_6H_5CH\text{-}CH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 \\ \\ C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad + 2CO_2 \end{array}$$

Wie sich nun herausstellte, entsteht der Hydrozimmtsäureester in ausserordentlich geringen Mengen gegenüber dem Zimmtsäureester; es ist daher ganz sicher, dass zum mindesten der grösste Teil des Zimmtsäureesters durch Oxydation eines Teiles des Estersalzes vermittelst elektrolytisch sich bildenden Sauerstoffs entsteht.

Die Bildung von Hydrozimmtsäureester und einer äquivalenten Menge von Zimmtsäureester könnte zwar nach der oben gegebenen Reaktionsgleichung vor sich gehen, wenn man aber bedenkt, dass das Estersalz der Benzylmalonsäure schon beim blossen Eindampfen kleine Mengen Hydrozimmtsäureester abspaltet, und der gleiche Vorgang auch bei der Elektrolyse durch die, infolge der hohen Stromdichte, an der Anode auftretende Erwärmung erfolgen kann, so dürfte die Annahme, dass die Bildung von Hydrozimmtsäureester überhaupt keine elektrolytische ist, sondern durch Hydrolyse des Estersalzes geschieht, grosse Wahrscheinlichkeit besitzen. Es ist daher nicht nur einfacher, sondern sicher auch richtiger, die Bildung der Gesamtmenge des Zimmtsäureesters durch Oxydation des elektrolytischen Restes der Benzylmalonestersäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COO\text{-} \\ COO\text{-} \end{cases} \\ \quad\;\; H \\ \quad\;\; H \quad O \leftarrow \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\begin{cases} \\ \\ COOC_2H_5 \end{cases} \end{array} = 2C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5 + 2CO_2$$

die des Hydrozimmtsäureesters als eine rein chemische nach der Gleichung

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COOK \end{cases} + H_2O$$
$$= C_6H_5\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOC_2H_5 + KHCO_3$$

erfolgende, zu erklären.

Erwähnt sei, dass bei dieser Elektrolyse noch geringe Mengen Propylbenzol gewonnen wurden, über dessen Entstehen im experimentellen Teil berichtet werden soll.

In gleicher Weise, wie die Elektrolyse des Estersalzes der Monobenzylmalonsäure mit essigsaurem Kalium, führte ich auch jene mit buttersaurem und capronsaurem Kalium durch.

Auch hier tritt die erwartete synthetische Reaktion ein, indem im Falle des buttersauren Kaliums Propylhydrozimmtsäureester nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COO\text{–} \end{cases} \\ CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\ \ COO\text{–} \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH\text{–}COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3\text{–}CH_2CH_2 \\ \quad + 2CO_2 \end{array}$$

und im Falle des capronsauren Kaliums Amylhydrozimmtsäureester nach der Reaktionsgleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COO\text{–} \end{cases} \\ CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\ \ COO\text{–} \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2 \\ \quad + 2CO_2 \end{array}$$

entstanden.

Die Ausbeute an diesen Körpern war so befriedigend, dass die elektrolytische Methode unter Umständen für die Darstellung dieser und der homologen Säuren von Bedeutung sein dürfte.

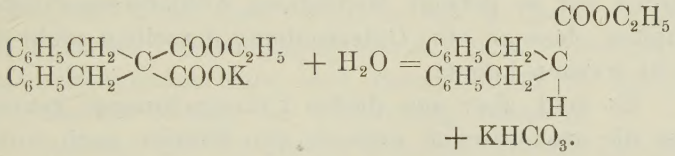
Ebenso bildete sich in beiden Fällen Dibenzylbernsteinsäureester genau wie bei der Elektrolyse mit essigsaurem Kalium, woraus hervorgeht, dass im allgemeinen die niederen fettsauren Salze auf den Eintritt elektrosynthetischer Reaktionen begünstigend einwirken.

Die sonstigen Nebenprodukte, Zimmtsäureester und Hydrozimmtsäureester, die ja aus dem Estersalz allein entstehen, konnten auch hier konstatiert werden.

Bei der Darstellung des Monobenzylmalonsäureesters erhielt ich nicht unbedeutende Mengen von Dibenzylmalonsäureester als Nebenprodukt. Es erschien mir nicht uninteressant auch die Elektrolyse des Estersalzes dieser Säure mit fettsauren Salzen durchzuführen,

vornehmlich um den Einfluss der Phenylgruppen auf die elektrolytische Reaktion, der nach Brown und Walker darin besteht, dass die Elektrosynthese verhindert wird, unter den geänderten und für das Estersalz der Monobenzylmalonsäure als günstig befundenen Versuchsbedingungen zu studieren.

Zu diesem Zwecke versuchte ich das Estersalz der Dibenzylmalonsäure durch Halbverseifung des Esters herzustellen. Es zeigte sich, dass dasselbe zwar entsteht, aber konstant unter Abspaltung von Kohlendioxyd respektive Bildung von Kaliumbicarbonat in Dibenzylessigsäureester übergeht.



Diese Erscheinung steht ganz im Einklang mit dem Verhalten des Estersalzes der Monobenzylmalonsäure, welches, wie schon bemerkt, sich zum geringen Teile unter Bildung von Hydrozimmtsäureester zersetzt, nur bewirkt hier die Anhäufung der Benzylgruppen eine weit vollständigere Zersetzung.

Da trotz wiederholter Versuche die zur Elektrolyse nötige Lösung des Esterkalisalzes der Dibenzylmalonsäure nicht erhalten werden konnte, so benützte ich das vorhandene Material zur Herstellung von Dibenzylessigsäure, respektive deren Kaliumsalz, um dieses sowohl für sich, als auch im Gemisch mit fettsauren Salzen zu elektrolysieren.

Das Resultat der Elektrolyse des dibenzylessigsauren Kaliums bestätigte nur die schon bei andern aromatischen Monocarbonsäuren gefundene Thatsache, dass die Salze solcher Säuren nicht nach dem Schema der fettsauren Salze reagieren, sondern fast nur Regeneration der Säure ergeben. Die Absicht durch Zusatz

von fettsauren Salzen die elektrosynthetische Reaktion, bei welcher nach dem Schema

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!\left|\begin{matrix} \overline{COO_-} \\ \overline{COO_-} \end{matrix}\right. = \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!R + 2CO_2$$

Kohlenwasserstoffe entstehen müssten, zu erzwingen, hatte keinen nennenswerten Erfolg. Mit essigsaurem Kalium konnte überhaupt ein geeigneter Elektrolyt nicht erhalten werden, weil sich die konzentrierte Lösung des dibenzylessigsauren und essigsauren Kaliums nicht mischten; mit buttersaurem und capronsaurem Kalium wurden nur so geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen erhalten, dass an eine Untersuchung derselben nicht gedacht werden konnte.

Es geht aber aus diesen Untersuchungen hervor, dass die aromatischen einbasischen Säuren auch unter den sonst für die Elektrolyse günstigen Umständen fast keine synthetischen Produkte liefern, und es wird daher wohl die so oft versuchte Ausdehnung der Kolbeschen Reaktion auf diese Klasse von Säuren ohne Erfolg bleiben.

Die Elektrolysen wurden in dem von Hofer (Ber. 27. 464) angegebenen Apparat ausgeführt, die Oberfläche des positiven Elektrodendrahtes betrug $^1/_2$ qcm.

Zur Ausführung der Gasanalysen dienten die Hempelschen Apparate.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Estersalzes der Monobenzylmalonsäure.

Das Estersalz der Monobenzylmalonsäure lässt sich am einfachsten aus dem Benzylmalonsäurediäthylester durch Halbverseifung mit alkoholischem Kali erhalten.

Zur Gewinnung des Diäthylesters der Monobenzylmalonsäure diente das Verfahren von M. Conrad A, 204, 174 und jenes von Bischoff-Siebert A. 239, 97, bei welchen Natriummalonsäureester und Benzylchlorid in absolut alkoholischer Lösung zur Einwirkung kommen.

Gestützt auf die eben erwähnten Litteraturangaben arbeitete ich folgendermassen:

13,23 gr sorgfältigst gereinigtes Natriummetall wurde in kleinen Stücken vorsichtig in 400 gr absoluten Alkohol eingetragen und die Mischung auf dem Wasserbade gelinde bis zum allmählichen völligen Lösen des Metalls erwärmt. Zu derselben Lösung wurden 100 gr Malonsäureester zugesetzt, und nach Bildung des Natriummalonsäureesters liess ich 73 gr Benzylchlorid tropfenweise einfliessen. Die dabei auftretende Reaktionswärme ist so bedeutend, dass es notwendig war, während des Eintragens des Benzylchlorids den Kolben in kaltem Wasser abzukühlen. Das Eintreten der Reaktion erfolgt momentan unter Kochsalzabscheidung. Nachdem alles Benzylchlorid zugesetzt war, wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Aus dem Reaktionsprodukt destillierte ich den Alkohol so vollständig als möglich ab und setzte dann zum Rückstand soviel Wasser, dass sich alles Kochsalz in

demselben löste. Die ausgeschiedene ölige Schicht trennte ich nach Zusatz von Aether vom wässrigen Teil mit Hilfe des Scheidetrichters und liess sie mit geschmolzenem Chlorcalcium stehen, bis aller noch vorhandene Alkohol entfernt war. Die in der ätherischen Lösung vorhandenen Körper: Monobenzylmalonsäurediäthylester, Dibenzylmalonsäurediäthylester, unveränderter Malonsäureester und Benzylchlorid trennte ich nach Abdampfen des Aethers durch fraktionierte Destillation im Vacuum. Unter einem Druck von 15 mm destillierte bei 165—170° fast reiner Monobenzylmalonsäureester über, von dem grössere Mengen noch in einem bis 240° aufgefangenen Zwischenlauf vorhanden sind, während von 240—250° der reine Dibenzylmalonsäureester überging.

Nach dem Durchfraktionieren des Zwischenlaufs wurden der Mono- und der Dibenzylmalonsäurediäthylester zur Reinigung noch einer zweiten Fraktionierung unterworfen.

Was die Ausbeute an Monobenzylmalonsäureester anbetrifft, so ist dieselbe recht befriedigend und am ergiebigsten, wenn das Eintragen des Benzylchlorids tropfenweise geschieht und nach beendigter Reaktion noch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt wird.

Aus 100 gr Malonsäureester erhielt ich durchschnittlich 55—65 gr Monobenzylmalonsäurediäthylester und 20 bis 25 gr Dibenzylmalonsäurediäthylester.

Halbverseifung des Monobenzylmalonsäureesters.

Der unter einem Druck von 15 mm bei 170° siedende durch zweimalige Fraktionierung im Vaccuum gereinigte Monobenzylmalonsäureester wurde zum Zwecke der Darstellung des Estersalzes nun der Halbverseifung unterworfen. Zu 55 gr des Diäthylesters, welcher zuvor mit 20 ccm absolutem Alkohol versetzt worden war, liess ich 163 ccm alkoholischen Kalis (1 ccm = 0,0756 gr), im ganzen also 12,32 gr KOH, tropfenweise unter beständigem

Schütteln zulaufen. Besonders gegen Ende der Operation tritt dabei Abscheidung von Dikaliumbenzylmalonat auf, welches durch vollständige Verseifung des Esters entsteht. Bei vorsichtigem Arbeiten kann die Menge desselben jedoch sehr verringert werden. Tropfenweises langsames Zulaufenlassen verhindert die Bildung von Dikaliumbenzylmalonat erheblich.

Zur Vervollständigung der Verseifung wurde das Ganze einen Tag sich selbst überlassen, das ausgeschiedene Dikaliumsalz der Monobenzylmalonsäure abfiltriert, aus dem Filtrat im Kohlensäurestrom der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und der geringe Anteil nicht verseiften Esters (10 gr) mit Aether extrahiert. In der wässrigen Lösung ist das Estersalz neben kleinen Mengen Dikaliumbenzylmalonat enthalten.

Estersäure.

Einen Teil des so gewonnenen Estersalzes benützte ich zur Darstellung der Estersäure. Dies geschah durch Versetzen mit Salzsäure bis zum Eintritt der Reaktion auf Tropäolinpapier, wobei sich die Estersäure als in Wasser sehr schwer lösliches Oel abscheidet. Das Oel wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit schwefelsaurem Natrium völlig getrocknet und der Aether, nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter, abdestilliert.

Es hinterblieb eine schwach aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, welche zur Beseitigung der letzten Spuren von Feuchtigkeit im Vacuum über Schwefelsäure nochmals getrocknet wurde. Versuche, die Estersäure zum Krystallisieren zu bringen, blieben erfolglos.

Um das so erhaltene ölige Produkt als Monocarbonsäure zu identifizieren, wurde zuerst eine Titration mit Normalnatronlauge unter Benutzung von Phenolphtalein als Indicator vorgenommen. 1,1746 gr Estersäure er-

forderten dabei 5,2 ccm Normalnatronlauge zur Sättigung. Es entspricht dies einem Natrongehalt von 0,208 gr, während 0,2115 gr Natriumhydroxyd theoretisch erforderlich wären.

Damit ist in der That bewiesen, dass eine einbasische Säure vorliegt. Weiterhin wurde die Gegenwart der Estersäure durch Destillation im Vacuum bewiesen. Dabei zersetzt sie sich in Kohlensäure und Hydrozimmtsäureester nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ HC\text{–}CH_2\text{–}C_6H_5 = C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad + CO_2.$$

Das erhaltene Destillationsprodukt, ein vollkommen neutrales Oel von dem lieblichen Geruch des Hydrozimmtsäureesters wurde mit Kalilauge verseift, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und die ausgeschiedene weisse Krystallmasse zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert. Durch den Schmelzpunkt 47° und die Elementaranalyse wurde die erhaltene Substanz als Hydrozimmtsäure nachgewiesen.

Analyse:

0,212 gr Substanz mit CuO verbrannt ergaben:
0,558 gr CO_2 und 0,1271 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:
71,78% C	72,00% C
6,65% H	6,67% H.

Zuletzt wurde von der Estersäure selbst noch eine Elementaranalyse ausgeführt, bei der gut stimmende Zahlen erhalten wurden.

0,204 gr Substanz mit CuO verbrannt ergaben:
0,485 gr CO_2 und 0,117 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:
64,83% C	64,86% C
6,37% H	6,31% H.

Was die Salze der Estersäure anbelangt, so sind sie alle von klebriger Beschaffenheit, namentlich gilt dies von dem in Wasser unlöslichen Calcium-, Kupfer- und Silbersalz.

Das durch Halbverseifung des Monobenzylmalonsäureesters erhaltene Estersalz musste, bevor es zur Elektrolyse benützt werden konnte, erst noch auf die hierfür meist geeignete Konzentration, 1,5 gr Salz auf 1 gr Wasser, gebracht werden.

Da bei der Bestimmung des Gehalts der wässrigen Lösung an Estersalz (durch Verseifung und Titration des nicht verbrauchten Kalis) sich herausstellte, dass die Lösung verdünnter war, so suchte ich sie durch Eindampfen zu konzentrieren. Aber schon nach kurzem Erhitzen trat starker Geruch nach Hydrozimmtsäureester auf, und Oeltropfen schieden sich ab. Um die Identität derselben mit Hydrozimmtsäureester festzustellen, ätherte ich die Lösung aus und untersuchte den ätherischen Auszug. Nach dem Abdestillieren des Aethers unterwarf ich den öligen Rückstand der Verseifung. Das Produkt derselben zersetzte ich mit Salzsäure, worauf sich thatsächlich Hydrozimmtsäure (Schmelzpunkt 47 °) abschied.

Da also durch Eindampfen eine Erhöhung der Konzentration ohne gleichzeitige Zersetzung nicht erreicht werden konnte, so ätherte ich die Lösung noch ein zweites mal aus, um sicher zu sein, dass aller Hydrozimmtsäureester entfernt war, liess die wässrige Lösung im Vacuum stark eindunsten, führte dann abermals eine Gehaltsbestimmung derselben aus und verdünnte mit der nötigen Menge Wasser bis zur Konzentration 1,5 : 1.

Elektrolyse des Esterkalisalzes der Monobenzylmalonsäure mit Kaliumacetat.

Die Elektrolyse wurde zuerst in gewöhnlicher Weise angesetzt.

Anodenraum:	Kathodenraum:
35 gr Esterkaliumsalz (1,5 : 1)	Kaliumcarbonatlösung (1 : 1)
39,5 gr Kaliumacetat (1,5 : 1)	und Durchleiten von
Molekulares Mischungsverhältnis 1 : 3	Kohlendioxyd.

Stromstärke 2—2,5 Ampère
Spannung 18 Volt.

Nach kurzer Elektrolyse trat eine, bei den früher ausgeführten Elektrolysen nicht beobachtete, merkwürdige Erscheinung ein. Es bildeten sich im Anodenraum drei Schichten, die auch beim Durchblasen von Luft sich immer wieder trennten.

Die Elektrolyse wurde hierwegen unterbrochen und eine Untersuchung dieser Schichten vorgenommen. Wie sich herausstellte, bestand die oberste kleinste Schicht aus einem Ester, dem Elektrolysenprodukt, die zweite enthielt hauptsächlich Estersalz neben etwas Kaliumacetat, und die dritte bestand aus Kaliumacetat neben geringen Mengen des Estersalzes. Die Ursache der Entmischung festzustellen ist nicht sicher gelungen. Es scheint aber, dass dieselbe in dem Auftreten geringer Säuremengen im Elektrolyten zu suchen ist. Versuche, durch vorherige Zugabe von etwas Kaliumcarbonat diese Schichtenbildung zu verhindern, hatten keinen Erfolg, und es blieb schliesslich nur mehr ein Ausweg, Verringerung der Konzentration der Lösung.

Ich brachte nunmehr die Konzentration auf das Verhältnis 1,25 : 1 und unterwarf die so erhaltene Lösung von neuem der Elektrolyse; eine Störung trat hierbei nicht mehr auf.

Bei 2—2,5 Ampère und 17—20 Volt schieden sich schon nach kurzer Zeit beträchtliche Estermengen ab.

Die Gasanalysen ergaben folgende Resultate:

CO_2 :	82,2%	79,1%	78,4%
O :	0,9%	1,4%	2,6%
CO :	1,2%	2,3%	3,2%
Rest:	15,7%	17,2%	15,8%.

Der Gasrest bestand wesentlich aus Aethan, dem anodischen Produkt des essigsauren Kaliums.

Aus den Gasanalysen ist zu ersehen, dass die elektrosynthetische Reaktion gut verläuft, denn Sauerstoff- und Kohlenoxydgehalt sind nur sehr gering.

Nach zwei Stunden Stromdurchgangs wurde unterbrochen, die Oelschicht vom Elektrolyten abgehoben, und dessen Reaktion geprüft. Dieselbe war schwach sauer. Er wurde neutralisiert und danach noch zwei Stunden elektrolysiert, wobei jedoch, weil die Verdünnung schon zu weit geschritten war, keine bedeutende Abscheidung mehr eintrat.

Zum Schlusse wurde der Elektrolyt noch ausgeäthert und der ätherische Auszug mit der erst abgehobenen Oelschicht vereinigt.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Die ätherische Lösung des abgeschiedenen Oeles wurde zuerst zur Entfernung von Säuren mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium durchgeschüttelt, dann abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Von der neutralen ätherischen Lösung wurde der Aether abdestilliert und das zurückbleibende bräunliche Oel, welches in der Menge von 35 gr vorlag, im Vacuum fraktioniert.

Bei 20 mm Druck gingen von 135—150° 15 gr über. Als das Thermometer auf 155° stieg, trat aber Zersetzung ein, so dass die Fraktionierung unterbrochen werden musste.

Das Oel war also in zwei Teile getrennt, einen farblosen von 135—150° übergegangenen und einen zweiten im Fraktionskolben verbliebenen, schmutzig braun gefärbten, durch Zersetzungsprodukte verunreinigten Teil.

Die Untersuchung dieser beiden Produkte wurde, wie folgt durchgeführt:

a) Rückstand im Fraktionskolben.

Der verbliebene Rückstand wurde nach wiederholten, vergeblichen Versuchen einer Trennung von den beigemengten Schmieren mit Benzin behandelt und dadurch ein verhältnismässig wenig gefärbter Teil von dem vorliegenden Material ausgezogen.

Zurück blieb eine zähe, stark braun gefärbte Masse, die zuerst weiter verarbeitet wurde.

Da als Ergebnis der Elektrolyse Ester vorliegen mussten, ein angestellter Vorversuch dies auch bestätigte, so wurde mit überschüssigem, wässrigem Kali vor dem Rückflusskühler durch mehrstündiges Erhitzen verseift und hernach das Produkt der Verseifung nach dem Einleiten von Kohlensäure fraktioniert zersetzt. Die Fällung erfolgte in vier Abschnitten mit verdünnter Salzsäure. Die ersten Fraktionen waren sehr stark braun gefärbt und von schmieriger Natur, die letzte Fraktion hatte ölige Beschaffenheit und war wesentlich heller gefärbt.

Aus den drei ersten Fraktionen konnte auf keine Weise ein reines Produkt erhalten werden. Weder Krystallisationsversuche mit dem ausgeätherten Zersetzungsprodukt noch Versuche der Herstellung von Salzen hatten Erfolg. Es musste zuletzt von einer Verarbeitung abgesehen werden, da lauter Produkte harziger Natur vorlagen.

Mehr Erfolg hatte die Verarbeitung der Fraktion 4.

Das durch Salzsäure abgeschiedene, bräunliche ölige Produkt wurde ausgeäthert und der Aether ver-

dunsten gelassen. Der Rückstand wurde genau mit Natronlauge neutralisiert, zur Trockene verdampft und der Abdampfrückstand mit Alkohol behandelt. Der in Alkohol gelöste Teil wurde nach dem Abdampfen des Alkohols mit Salzsäure zersetzt, ausgeäthert und der Aether verdunsten gelassen. Es hinterblieben braune Harzmassen, welche beim Auskochen mit Wasser geringe Mengen Hydrozimmtsäure in Lösung gehen liessen, wie durch den Schmelzpunkt 47° des durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzolbenzin rein erhaltenen Produkts konstatiert wurde.

Der beim Behandeln mit Alkohol unlöslich gebliebene Teil des Natriumsalzes von Fraktion 4 wurde ebenfalls mit Salzsäure zersetzt. Es schied sich ein gelblich gefärbter Niederschlag aus. Dieser wurde mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung verdunsten gelassen und der hinterbliebene gelbliche Rückstand, ein fester Körper, aus Benzol umkrystallisiert. Es resultierte eine geringe Menge einer schön weissen Substanz, welche den Schmelzpunkt 204° hatte, der, wie hier vorgreifend bemerkt werden soll, der Dibenzylbernsteinsäure zukommt.

Nun folgte die Untersuchung des in Benzin löslichen Teiles. Der Benzinauszug wurde nach dem Verdunsten des Benzins mit alkoholischem Kali durch Erhitzen am Rückflusskühler verseift. Darnach wurde der Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert, die Lösung zur Trockene verdampft, der Abdampfrückstand mit Wasser aufgenommen und die ziemlich wenig gefärbte Lösung mit Salzsäure zersetzt.

Das Zersetzungsprodukt, eine sich sofort im festen Zustande abscheidende gelblichweisse Masse, wurde mit Aether extrahiert, wobei die Beobachtung gemacht wurde, dass sie in diesem Extraktionsmittel ziemlich schwer löslich war.

Aus der ätherischen Lösung krystallisierte die freie Säure beim fortschreitenden Verdunsten in kleinen

Kryställchen wieder aus, die färbenden Substanzen dagegen blieben bis zum Schluss in Lösung.

Auf diese Weise war es möglich die Substanz durch fraktionierte Krystallisation aus Aether ziemlich rein zu erhalten. Der Rückstand war eine zähe, braun gefärbte Masse, welche zur Reinigung in das Kalksalz verwandelt wurde. Beim Auskochen mit Wasser gingen Anteile davon in Lösung, harzige, dunkel gefärbte Massen blieben zurück.

Die Lösung des Kalksalzes wurde nun mit Salzsäure zersetzt und die frei gemachte organische Säure der Lösung mit Aether entzogen. Der Verdunstungsrückstand zeigte sich noch nicht einheitlich, es gelang aber ohne grosse Schwierigkeiten denselben mit Chloroform in die Säure vom Schmelzpunkt 204° und in einen leicht löslichen Teil, der geringe Mengen Hydrozimmtsäure enthielt, zu trennen. Die verschiedenen Anteile der Säure vom Schmelzpunkt 204° wurden vereinigt und nochmals aus Aether umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt hatte sich dabei nicht geändert, er betrug 204°, bei welcher Temperatur gleichzeitig Gasentwicklung (Bildung von Kohlendioxyd) eintrat. Die folgenden Analysen beweisen, dass hier Dibenzylbernsteinsäure, das elektrosynthetische Produkt aus dem Estersalz der Benzylmalonsäure, vorliegt.

	I.	II.	
	0,224 gr	0,196 gr Substanz	
mit CuO verbrannt lieferten:			
	0,5975 gr CO_2	0,5203 gr CO_2	
	0,1200 gr H_2O	0,1090 gr H_2O.	
	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$:
I. 72,53% C.	II. 72,39% C.		72,48% C
5,95% H.	6,18% H.		6,04% H.

Ueber diese bisher noch nicht beschriebene Säure, sowie die aus ihr durch Kohlensäureabspaltung erhaltene Monocarbonsäure, werde ich später noch einiges mit-

teilen. Die grösste Menge der gebildeten Dibenzylbernsteinsäure war im Benzin löslichen Teil des Fraktionsrückstandes des Elektrolysenproduktes enthalten, im unlöslichen Teil fanden sich nur kleine Mengen vor, in der Fraktion von 135—150° war dagegen, wie die folgende Untersuchung zeigt, nichts davon vorhanden.

b) Fraktion von 135—150°.

Dieselbe, in der Menge von 15 gr, wurde, da wieder Ester vorlagen, mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol nach beendigter Verseifung im Kohlensäurestrom abdestilliert, und die wässrige Lösung völlig zur Trockne verdampft. Den Abdampfrückstand behandelte ich mit Aceton, das sich in diesem und in den folgenden Fällen als ein geradezu hervorragendes Trennungsmittel erwies.

Ein Teil der Salzmasse löste sich mit Leichtigkeit in Aceton auf, während eine ziemlich bedeutende Menge ungelöst blieb.

Zuerst schritt ich zur Untersuchung des in Aceton unlöslichen Teiles. Nach dem Absaugen desselben und genügendem Auswaschen mit Aceton löste ich ihn in Wasser und versetzte mit Salzsäure. Zuerst trat starkes Aufbrausen von Kohlendioxyd auf, dann fiel ein fast weisser pulveriger Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen glänzend weissen Blättchen zeigten den Schmelzpunkt 133°, wodurch die Gegenwart von Zimmtsäure bewiesen ist, was auch durch eine Elementaranalyse bestätigt wird.

0,246 gr Substanz mit CuO verbrannt ergaben:

0,6565 gr CO_2 und 0,1211 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8O_2$:
72,78% C	72,97% C
5,47% H.	5,40% H.

Was den in Aceton löslichen Teil betrifft, so wurde derselbe nach Verdunsten des Acetons ebenfalls mit

Salzsäure zersetzt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das nach längerer Zeit Krystalle ausschied. Diese wurden durch Aufstreichen auf Thonteller von den öligen Bestandteilen getrennt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aether zeigten die Krystalle den genauen Schmelzpunkt 37° der α-Methylhydrozimmtsäure und alle Eigenschaften dieses Körpers.

Auch die Analyse beweist das Vorhandensein dieser Verbindung aufs sicherste.

0,202 gr Substanz mit CuO verbrannt ergaben:
0,5407 gr CO_2 und 0,137 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:
73,00% C	73,17% C
7,52% H.	7,32% H.

Das Oel, welches in Thonteller aufgesogen war, zog ich mit Aether aus und erhielt es nach dem Verdunsten als dickflüssige Masse wieder, die aller Krystallisationsversuche spottete.

Da auch durch Herstellung des Kalksalzes ein Resultat nicht erreicht werden konnte, so unterwarf ich die wieder daraus freigemachte Säure der fraktionierten Destillation mit Wasserdampf. Das erste Destillat ätherte ich aus und erhielt ein Oel, das nach kurzer Zeit erstarrte und den Schmelzpunkt 47° der Hydrozimmtsäure besass. Diese lag aber nur in sehr geringer Menge vor, dass eine weitere Identifizierung nicht möglich war. Die letzten Fraktionen in gleicher Weise behandelt, ergaben α-Methylhydrozimmtsäure vom Schmelzpunkt 37°.

(Zu bemerken ist, dass die α-Methylhydrozimmtsäure schwer mit Wasserdampf übergeht, so dass diese Operation ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt.)

Bei der Verarbeitung des Elektrolysenproduktes einer zweiten Elektrolyse, die in ganz derselben Weise und mit den gleichen Mengenverhältnissen wie die erste durchgeführt wurde, unterliess ich die Destillation des

Oeles, um die Zersetzung des Dibenzylbernsteinsäureesters zu verhindern und denselben vollständiger auszubringen. Ich verfuhr in folgender Weise:

Das wie zuvor erhaltene säurefreie ölige Elektrolysenprodukt wurde zur Verseifung der vorhandenen Ester mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt und das Verseifungsprodukt in Wasser gegossen. Dabei trat eine ziemlich starke Trübung der Lösung ein. Ich ätherte dieselbe daher aus und erhielt beim Verdunsten des Aethers einen geringen öligen Rückstand mit unverkennbarem Kohlenwasserstoffgeruch. Das Auftreten eines Kohlenwasserstoffs unter den Produkten der Elektrolyse ist hier theoretisch nicht gut möglich, wenn die angewandten Substanzen rein sind. Es war aber keineswegs ausgeschlossen, dass die Lösung des Estersalzes etwas hydrozimmtsaures Salz enthielt, da das Estersalz sich leicht in Hydrozimmtsäureester zersetzt, und so konnte unter Umständen durch die Elektrolyse desselben bei Gegenwart von essigsaurem Kalium sich Propylbenzol gebildet haben.

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–} \\ CH_3\text{–} \end{matrix}\Big|\begin{matrix} \overline{COO}\text{–} \\ \overline{COO}\text{–} \end{matrix} = \underset{2\,CO_2.}{C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_3}$$

Um dieses nachzuweisen, arbeitete ich folgendermassen:

Das ausgeätherte, nach aromatischen Kohlenwasserstoffen riechende Oel wurde zuerst mit Wasserdampf destilliert; der auf diese Weise in farblosem Zustande erhaltene Körper darnach aus dem Destillat ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Nachdem der Aether übergegangen war, stieg das Thermometer sofort auf 157°, bei welchem Punkte fast der ganze Inhalt des Kölbchens überging. Dieser Siedepunkt stimmt mit dem des Propylbenzols auffällig überein. Um jedoch sicher zu sein, dass man es mit eben-

genanntem Kohlenwasserstoffe zu thun hatte, wurde die Sulfosäure hergestellt und das Bariumsalz derselben mit aus Propylbenzol hergestelltem propylbenzolsulfosaurem Barium unter dem Mikroskop verglichen. (An. 149. 330.) In allen Fällen decken sich die Eigenschaften vollständig, so dass also zweifellos Propylbenzol vorhanden ist.

Die ausgeätherte wässrige Lösung des Verseifungsproduktes wurde nunmehr mit Kohlensäure gesättigt und dann vollständig eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde mit Aceton behandelt, um das leicht lösliche methylhydrozimmtsaure Kalium von den andern Salzen zu trennen.

Der in Aceton unlösliche Teil wurde mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene weisse krystallinisch flockige Säure abfiltriert. Das Filtrat wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug vom Aether durch Verdunsten befreit. Beide so erhaltenen Produkte wurden gesondert behandelt.

Die durch die Fällung mit Salzsäure entstandene weiss gefärbte Krystallmasse wurde mit kochendem Wasser behandelt. Der grösste Teil ging in Lösung und krystallisierte beim Abkühlen in glänzend weissen Blättchen wieder aus, welche den Schmelzpunkt 133° besassen, also aus Zimmtsäure bestanden, wie auch eine Analyse diesen Befund aufs sicherste bestätigte. Der geringe ungelöste Teil, welcher im kochenden Wasser zu einem Oele zusammengeschmolzen war, wurde mehrmals mit heissem Wasser gekocht, um die Zimmtsäure, welche noch anhaftete, völlig zu entfernen, dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten des Aethers krystallisierte Dibenzylbernsteinsäure in weissen kleinen Kryställchen aus, erkannt am Schmelzpunkt 204°; den Rückstand bildete ein gelbliches Oel, das allmählich erstarrte, und nach Umkrystallisieren aus Ligroin rein erhalten den Schmelzpunkt 47° der Hydrozimmtsäure aufwies.

Der aus dem Filtrat der festen Säure erhaltene ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein stark sauer reagierendes Oel von dem angenehmen Geruch der Hydrozimmtsäure. Dasselbe erstarrte nach einiger Zeit zu strahlig angeordneten Krystallen, welche den Schmelzpunkt 49° besassen. Nach der Reinigung mit Aether und Ligroin schmolz die Substanz bei 47°, so dass also Hydrozimmtsäure vorlag.

Die Verarbeitung des in Aceton löslichen Teiles der Salze geschah, wie folgt:

Nach dem Verdunsten des Acetons zersetzte ich den Rückstand mit Salzsäure und ätherte die abgeschiedene braune Oelmasse aus. Durch fraktionierte Krystallisation wurde Dibenzylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 204° von in Aether sehr leicht löslicher α-Methylhydrozimmtsäure getrennt.

Da die Dibenzylbernsteinsäure in Aether ziemlich schwierig löslich ist, so fällt sie beim allmählichen Verdunsten nach und nach aus. Durch Abgiessen der ätherischen Lösung von den abgeschiedenen Krystallen und schwaches Decken derselben mit Aether gelang es die Dibenzylbernsteinsäure völlig rein von α-Methylhydrozimmtsäure zu erhalten. Dieses Verfahren, öfters wiederholt, gestattete so die Trennung von Dibenzylbernsteinsäure und α-Methylhydrozimmtsäure.

Eine noch bessere Trennung bestand darin, die Dibenzylbernsteinsäure durch Stehen krystallisieren zu lassen und im Absaugerückstand durch Impfen mit α-Methylhydrozimmtsäurekryställchen die ölige α-Methylhydrozimmtsäure zur Krystallisation zu bringen. α-Methylhydrozimmtsäure, welche sich in kleinen Mengen mit der Dibenzylbernsteinsäure abschied, konnte leicht durch Aether entfernt werden, da sich, wie schon erwähnt, erstere sehr leicht in Aether löst. Wie also die Untersuchung zeigte, fanden sich in dem bei der Elektrolyse von benzylmalonsaurem Esterkalisalz mit Kalium-

acetat erhaltenen Elektrolysenprodukt, dessen Menge in jedem der beiden Fälle etwa 35 gr betrug,

α-Methylhydrozimmtsäureester und Dibenzylbernsteinsäureester, ferner Zimmtsäureester in grösseren Mengen, während Hydrozimmtsäureester und Propylbenzol nur in ganz kleinen Mengen vorlagen.

Die Mengenverhältnisse dieser Substanzen, berechnet aus den Quantitäten der erhaltenen reinen Körper, sind die folgenden *):

a) bei der Fraktionierung des Elektrolysenprodukts:
10 gr α Methylhydrozimmtsäureester,
1 gr Dibenzylbernsteinsäureester,
3 gr Zimmtsäureester;

b) bei der Verseifung desselben:
11 gr α-Methylhydrozimmtsäureester,
4 gr Dibenzylbernsteinsäureester,
2,5 gr Zimmtsäureester.

Die Mengen Hydrozimmtsäureester und Propylbenzol waren zu gering, um ihre Quantität genauer bestimmen zu können. Der Umstand, dass im ersten Fall weniger Dibenzylbernsteinsäureester wie im zweiten Fall erhalten wurde, ist auf die Zersetzung desselben bei der Fraktionierung im Vacuum zurückzuführen.

Ueber die beim Waschen des Elektrolysenprodukts mit Kaliumcarbonatlösung erhaltene Flüssigkeit und den ausgeätherten Elektrolyten wäre noch folgendes zu erwähnen.

Das in Aether gelöste Elektrolysenprodukt wurde nach dem Durchschütteln von der Kaliumcarbonatlösung geschieden und letztere, welche sich nunmehr braun gefärbt hatte, durch Salzsäure zersetzt, danach mit Aether

*) Es ist natürlich klar, dass die bei den Elektrolysen entstandenen Mengen genannter Produkte wesentlich grösser sein müssen. Durch die umständlichen Reinigungsoperationen ging wohl die Hälfte des Materials verloren.

extrahiert. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein braun gefärbtes Oel, aus welchem nach längerem Stehen Krystalle sich abschieden, deren Schmelzpunkt genau mit dem der Monobenzylmalonsäure übereinstimmte. Durch Absaugen wurden die Krystalle von dem Oel getrennt und letzteres als Estersäure nachgewiesen, durch Fraktionierung im Vacuum, Verseifung des übergegangenen Oeles und Nachweis der aus der alkalischen Lösung frei gemachten Hydrozimmtsäure durch den Schmelzpunkt. Die Benzylmalonsäure dürfte durch Verseifung eines kleinen Teiles der Estersäure entstanden sein.

Die Untersuchung des Elektrolyten beschränkte sich auf die noch vorhandene Estersäure. Zu diesem Zweck wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch ein tiefbraunes Oel abgeschieden und mit Aether ausgezogen wurde. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine dunkelbraun gefärbte ölige Substanz, welche stark nach Essigsäure roch. Nach Entfernung dieser durch Stehenlassen im Vacuum über Kalk konnte der Rückstand als unreine Estersäure identifiziert werden, die dann auf Monobenzylmalonsäurediäthylester zurückverarbeitet wurde.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Monobenzylmalonsäure mit buttersaurem Kalium.

Wie sich bei einer Reihe von Elektrolysen mit buttersaurem Kalium herausgestellt hatte, ist die Buttersäure selten so rein, dass sie ohne weiteres zur Darstellung des Kaliumsalzes verwendet werden kann. Meist enthält sie noch Capronsäure, deren Entfernung notwendig ist, weil auch die Capronsäure sich an der Elektrolyse beteiligt.

Da eine Destillation der Buttersäure aus diesem Grunde immer notwendig war, so wurde anstatt der teuren als rein bezeichneten Säure die rohe käufliche

Säure benutzt, mit dem Vorteil, dass neben reiner Buttersäure auch eine grössere Quantität Capronsäure sich gewinnen liess.

Die Reinigung der rohen Buttersäure geschah in bekannter Weise durch öftere Destillation und Behandeln mit Wasser, es gelang so in kurzer Zeit eine allen Anforderungen entsprechende Buttersäure und Capronsäure zu erhalten.

Die so gereinigte Buttersäure diente zur Herstellung des für die Elektrolyse erforderlichen buttersauren Kaliums durch Neutralisation mit chemisch reinem Kaliumcarbonat.

Die Lösung wurde auf die Konzentration 1,5 : 1 gebracht.

Anodenraum:	Kathodenraum:
Esterkaliumsalz 65 gr (1,5 : 1) buttersaures Kalium 94,5 gr (1,5 : 1) Molekulares Mischungsverhältnis 1 : 3.	Kaliumcarbonatlösung (1 : 1) Durchleiten von Kohlendioxyd.

Stromstärke 2—2,5 Ampère
Spannung 17—20 Volt.

Diesmal trat bei der Elektrolyse keine Entmischung der Salzlösung ein, sondern schon nach kurzer Zeit die Bildung einer öligen Schicht.

Die Gasanalysen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
CO_2:	81,5%	82,4%	79,8%
O :	1,1%	0,8%	1,6%
CO :	3,4%	4,2%	5,8%
Rest:	14,0%	12,6%	12,8%

Der Gasrest enthielt grösstenteils ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Propylen, welches aus dem buttersauren Kalium stammte.

Es wurde zuerst zwei Stunden elektrolysiert, dann nach Abhebung der gebildeten Oelschicht der schwach saure Elektrolyt neutralisiert und derselbe hierauf nochmals zwei Stunden der Stromwirkung ausgesetzt.

Nach Beendigung der zweiten Elektrolyse wurde die wiederum gebildete, diesmal aber bedeutend geringere Schicht des bräunlichen Oeles abgehoben, der Elektrolyt ausgeäthert, und im wässrigen Teil eine Bestimmung des noch vorhandenen unveränderten Esterkalisalzes ausgeführt. Es zeigte sich, dass der Elektrolyt so erschöpft war, dass es sich nicht mehr lohnte, ihn auf eine für die Elektrolyse geeignete Konzentration zu bringen. Mit den abgeschiedenen bräunlichen Oelschichten wurde der in Aether gelöste Teil vereinigt, noch etwas Aether zugefügt und die auf diese Weise erhaltene ätherische Lösung mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen, um vorhandene saure Bestandteile zu entfernen.

Die dabei in Lösung gegangenen Säuren bestanden vorwiegend aus Estersäure neben geringen Mengen von Monobenzylmalonsäure.

Die ätherische Lösung, welche nach dem Waschen mit Kaliumcarbonat erhalten wurde, trocknete ich mit Chlorcalcium und destillierte dann den Aether ab. Der Rückstand wurde zur Verseifung der vorhandenen Ester zwei Stunden lang am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali erhitzt, dann der Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Dabei trat eine ziemliche Trübung und Abscheidung kleiner Oeltröpfchen ein. Dieselben wurden ausgeäthert und auf Kohlenwasserstoffe geprüft. Zu diesem Zwecke wurde der nach dem Verdunsten des Aethers verbliebene Rückstand mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es gingen dabei Oeltropfen über, welche mit Aether ausgezogen wurden. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde die ätherische Lösung der Destil-

lation unterworfen. Als der Aether abdestilliert war, stieg das Thermometer erst auf 69°, wobei geringe Mengen Hexan übergingen, dann rasch auf 254° und blieb bei diesem Punkte stehen, bis alles übergegangen war. Siedepunkt 254° und Geruch stimmten genau mit Amylbenzol überein.

$$(C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_3.)$$

Die Bildung dieses Körpers ergibt sich analog der des Propylbenzols aus hydrozimmtsaurem Salz bei Gegenwart von buttersaurem Kalium.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\vert COO\text{–} \\ CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\vert COO\text{–} \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\vert \\ CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2 \end{array} + 2CO_2.$$

Hexan, welches aus dem buttersauren Kalium bei der Elektrolyse entsteht, wurde nur in geringen Mengen gefunden.

Die Lösung, welche nach der Extraktion der Kohlenwasserstoffe mit Aether verblieb, wurde zur Trockene verdampft. Auch hier erwies sich die Behandlung des Salzrückstandes mit Aceton als ein vortreffliches Mittel, die vorhandenen Salze zu trennen, denn ein Teil derselben ging wieder in Lösung, der andere dagegen war unlöslich. Den in Aceton unlöslichen Teil löste ich nach dem Auswaschen in Wasser auf und versetzte die Lösung mit Salzsäure, worauf ein weisser Niederschlag gefällt wurde, den ich abfiltrierte und aus heissem Wasser umkrystallisierte.

Dabei trat die schon bei den vorhergehenden Untersuchungen beschriebene Erscheinung auf, indem ein grosser Teil der Säure in Lösung ging, während der andere Teil zu einem Oel zusammenschmolz. Aus dem wässrigen Teil krystallisierte beim Erkalten Zimmtsäure aus. (Schmelzpunkt 133°.) Der nicht in Lösung gegangene Teil wurde noch mehrmals mit Wasser gekocht,

um die Zimmtsäure völlig zu entfernen, dann mit Aether behandelt und durch fraktionierte Krystallisation daraus geringe Mengen Dibenzylbernsteinsäure von Hydrozimmtsäure getrennt.

Der Nachweis der Dibenzylbernsteinsäure erfolgte nach dem Umkrystallisieren aus 50% Alkohol, wobei weisse kleine glänzende Kryställchen erhalten wurden, durch den Schmelzpunkt 204°. Die Hydrozimmtsäure wurde durch Behandeln mit Ligroin gereinigt und durch den Schmelzpunkt von 47° als solche identifiziert.

Weitere geringe Anteile von Hydrozimmtsäure fanden sich in dem Aetherauszug der von den durch Salzsäure abgeschiedenen Säuren abfiltrierten Lösung.

Auch bei der Elektrolyse mit buttersaurem Kalium ist Hydrozimmtsäure nur in geringen Mengen entstanden.

Die Untersuchung des in Aceton löslichen Teiles des Kalisalzes bot grosse Schwierigkeiten, da sich hier alle harzigen Bestandteile vorfanden, wie schon aus der braunen Farbe ersichtlich war. Die Acetonlösung wurde zuerst verdunsten gelassen, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene tiefbraune Oel in Aether aufgenommen.

Hierauf wurde versucht durch Kochen mit Tierkohle eine Reinigung von den Schmieren zu erreichen, doch gelang dies nur zum Teil. Nach der Filtration wurde die ätherische Lösung verdunsten gelassen, wobei sich eine ziemliche Menge Dibenzylbernsteinsäure ausschied. Kleine Anteile dieser Säure krystallisierten noch nach einigem Stehen aus dem öligen Aetherrückstand aus; sie wurden abgesaugt und mit wenig Aether gewaschen. Durch das abgesaugte Oel wurde nun einige Zeit Wasserdampf geleitet, um geringe Mengen von Buttersäure, die sich durch den Geruch bemerklich gemacht hatten und aus dem bei der Elektrolyse von buttersaurem Kalium als Nebenprodukt sich bildenden Buttersäurepropylester herrühren, zu entfernen.

$$CH_3\text{-}CH_2\ CH_2\ COO \leftarrow$$
$$OOC\ \text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3.$$

Der Rückstand musste die erwartete α-Propylhydrozimmtsäure sein, oder doch zum grössten Teil enthalten. Sein Aussehen war keineswegs erfreulich, es war ein braunes ziemlich dickflüssiges Oel, das durchaus keine Neigung zeigte, krystallisieren zu wollen. Es musste deshalb ein Reinigungsverfahren ausprobiert werden. Die Fraktionierung im Vacuum schien wegen der vorhandenen Schmieren, durch welche Zersetzung eintreten konnte, nicht ratsam. Da fand sich bei den vielen angestellten Versuchen, schwer lösliche Salze darzustellen, ein auf den ersten Blick etwas merkwürdig erscheinendes Mittel, welches in einfachster Weise die Schmieren abzutrennen gestattete. Setzte man nämlich zu der neutralen Natriumsalzlösung des braunen Körpers Chlorbarium vorsichtig zu, so schied sich ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher harzige Natur besass, ab, und die Lösung wurde fast farblos.

Beim Zersetzen dieser Lösung entstand ein nur mehr schwach gelb gefärbtes Oel. Der Grund dieses Verhaltens dürfte einfach darin zu suchen sein, dass die hier vorliegenden Schmieren sehr schwach saurer Natur sind und das beim Zusatz von Bariumchlorid zuerst sich bildende Bariumsalz derselben eine hydrolytische Spaltung unter Abscheidung der Schmieren erfährt.

Es wurde daher das ölige braune Produkt zuvor genau mit Natronlauge neutralisiert und dann fraktioniert mit Chlorbarium gefällt, beziehungsweise versetzt.

Zuerst fielen dunkelbraune Harzmassen, welche sich in Aether lösten, dann hellere, teilweise feste Anteile, welche sich nur zum Teil mit Aether in Lösung bringen liessen und schon etwas Bariumsalz enthielten. Die nun bleibende Lösung gab keinen Niederschlag mit Chlorbarium mehr und war nur schwach gelb gefärbt.

Ich zersetzte diese Lösung mit Salzsäure und zog

die sich abscheidenden gelblich gefärbten öligen Tropfen mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Aethers trocknete ich den Rückstand im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure und unterwarf ihn zuletzt der Destillation unter vermindertem Druck. Bei 15 mm und 185° ging ein fast farbloses Oel über, das bei der Elementaranalyse auf α-Propylhydrozimmtsäure stimmende Zahlen lieferte:

0,2142 gr Substanz mit CuO verbrannt ergaben:
0,6610 gr CO_2 und 0,1822 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:
74,73% C	75,00% C
8,39% H.	8,33% H.

Die Dibenzylbernsteinsäure, welche im Laufe der Verarbeitung des Elektrolysenproduktes erhalten wurde, krystallisierte ich aus 50% Alkohol um und erhielt sie in glänzenden kleinen Kryställchen, welche genau bei 204° schmolzen. Zuerst trocknete ich sie über konzentrierter Schwefelsäure behufs Entfernung des Krystallwassers, dann verbrannte ich die Säure und erhielt folgende Resultate:

0,235 gr Substanz mit CuO verbrannt ergaben:
0,622 gr CO_2 und 0,1290 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$:
72,18% C	72,48% C
6,10% H.	6,04% H.

Wenn ich noch kurz die Resultate dieser Elektrolyse zusammenfasse, so wurden aus 65 gr Esterkaliumsalz bei der Elektrolyse 60 gr Oel erhalten. Daraus gewann ich

15 gr Propylhydrozimmtsäureester
7 gr Dibenzylbernsteinsäureester und
3 gr Zimmtsäureester.

Amylbenzol und Hydrozimmtsäureester traten in geringen Mengen auf.

Auch die Produkte der Elektrolyse des buttersauren Kaliums, Hexan und Buttersäurepropylester waren in nicht bedeutenden Mengen entstanden.

Die α-Propylhydrozimmtsäure, welche noch nicht beschrieben ist, habe ich einer kleinen Untersuchung unterworfen, über welche ich erst später berichten werde.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Monobenzylmalonsäure mit capronsaurem Kalium.

Anodenraum:	Kathodenraum:
Esterkaliumsalz 68 gr (1,5 : 1) capronsaures Kalium 120,8 gr (1,5 : 1) Molekulares Mischungverhältnis 1 : 3.	Kaliumcarbonatlösung (1 : 1) und Durchleiten von Kohlendioxyd.

Stromstärke 2,25 Ampère
Spannung 16—19 Volt.

Die Gasanalysen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
CO_2:	80,9%	78,6%	76,6%
O :	0,9%	1,1%	2,1%
CO :	3,5%	4,8%	5,2%
Rest:	14,7%	15,5%	16,1%.

Auch hier deuten die Gasanalysen auf einen verhältnismässig guten Verlauf des elektrolytischen Prozesses hin.

Nach einigen Minuten Stromdurchgangs schon begann die Oelabscheidung, welche sich im Laufe der Elektrolyse stark vermehrte. Nach zwei Stunden wurde unterbrochen und das abgeschiedene Oel abgehoben, der Elektrolyt, da er sauer reagierte, mit kohlensaurem Kalium neutralisiert und ein zweites Mal elektrolysiert.

Im Verlauf von weiteren zwei Stunden schied sich eine geringe Oelschicht ab, welche wesentlich stärker braun gefärbt war als das Produkt der ersten Elektrolyse. Nach dieser Elektrolyse war die Konzentration des Estersalzes im Elektrolyten so weit gesunken, dass

eine weitere Elektrolyse nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Die vereinigten Oelschichten wurden nun mit Aether verdünnt und mit Kaliumcarbonat geschüttelt, um vorhandene geringe Mengen regenerierter Säure zu entfernen. Es zeigt sich, dass die Carbonatlösung nicht unbeträchtliche Mengen von Estersäure enthielt, im Gegensatz zu den beiden andern Elektrolysen mit essigsaurem und buttersaurem Kalium.

Die ätherische Lösung des Oeles wurde verdunsten gelassen und der braun gefärbte Rückstand durch zweistündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali vor dem Rückflusskühler verseift.

Aus dem Verseifungsprodukt wurde zuerst der Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei milchige Trübung auftrat, die, wie die Untersuchung lehrte, wesentlich aus Decan, dem Elektrolysenprodukt von capronsaurem Kalium bestand, während das hier erwartete Heptylbenzol

$$C_6H_5\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3,$$

das aus hydrozimmtsaurem Kalium und capronsaurem Kalium sich gebildet haben konnte, nicht zu isolieren war. Durch Ausschütteln mit Aether wurde die Lösung von den Kohlenwasserstoffen befreit, zur Trockene verdampft und der Trockenrückstand zur Trennung mit Aceton behandelt.

Aus dem unlöslichen Teil erhielt ich, genau wie bei den früheren Elektrolysenprodukten, durch Zersetzen mit Salzsäure einen weissen krystallinisch flockigen Niederschlag, der nach Umkrystallisieren aus kochendem Wasser den Schmelzpunkt 133° der Zimmtsäure zeigte.

Auch hier blieb beim Umkrystallisieren ein in kochendem Wasser zu einem Oele schmelzender Körper zurück, der aus einem Gemisch von Dibenzylbernsteinsäure und Hydrozimmtsäure bestand, wie durch die

Schmelzpunkte der, nach schon beschriebenen Verfahren, getrennten Substanzen bewiesen werden konnte.

Hydrozimmtsäure fand sich ferner noch in dem bei der Zersetzung des in Aceton unlöslichen Teiles erhaltenen Filtrat.

Nunmehr zersetzte ich nach dem Verdunsten des Acetons den darin löslichen Teil mit Salzsäure und erhielt ein tief braunes, nach Capronsäure riechendes Oel, das ich mit Aether aufnahm. Der Versuch, die Schmieren durch Kochen mit Tierkohle zu entfernen, war erfolglos. Ich liess daher den Aether verdunsten. Aus dem Rückstand krystallisierte die darin enthaltene Dibenzylbernsteinsäure vollständig aus, sie wurde in bekannter Weise gereinigt und durch ihren Schmelzpunkt 204° nachgewiesen.

Das ölige tiefbraune Produkt, welches nach dem Absaugen der Dibenzylbernsteinsäure restierte, wurde nunmehr mit Wasserdampf destilliert, um die beigemengte Capronsäure (nachgewiesen durch das Calciumsalz) zu entfernen.

Mit Natronlauge wurde nun durch genaue Neutralisation der mit Wasserdampf nicht übergegangene Teil in das Natriumsalz verwandelt und dieses mit Chlorbarium fraktioniert zersetzt.

Dieses schon bei der vorhergehenden Untersuchung beschriebene Verfahren erwies sich hier von grösstem Vorteil, indem die Schmieren schon durch eine einmalige Operation vollständig entfernt wurden. Nach der Behandlung mit Chlorbarium blieb eine fast farblose Lösung zurück. Dieselbe zersetzte ich mit Salzsäure und nahm das sich ausscheidende schwach gelb gefärbte Oel in Aether auf. Hierauf trocknete ich mit Natriumsulfat und dampfte den Aether ab, befreite den Verdampfungsrückstand im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure noch vollständig vom Wasser und fraktionierte dann unter vermindertem Druck. Unter 15 mm ging die Säure bei 195° in reinem Zustande über.

Die Analyse derselben bestätigte, dass hier das erwartete synthetische Produkt, Amylhydrozimmtsäure, vorliegt.

0,238 gr mit CuO verbrannt ergaben:
0,6658 gr CO_2 und 0,1960 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_2$:
76,29% C	76,36% C
9,15% H.	9,09% H.

Die Charakteristik der noch nicht bekannten Amylhydrozimmtsäure werde ich ebenfalls später bringen.

Die Mengen der einzelnen elektrolytischen Produkte, aus den erhaltenen reinen Säuren berechnet, sind folgende:

70 gr Rohöl aus 68 gr Estersalz erhalten, lieferten:
9 gr Amylhydrozimmtsäureester,
7 gr Dibenzylbernsteinsäureester,
3 gr Zimmtsäureester.

Wenn auch bei der Verarbeitung ziemliche Verluste infolge der grossen Verunreinigungen nicht zu vermeiden waren, so ergiebt sich doch, dass der elektrolytische Vorgang bei Benutzung des capronsauren Kaliums weniger günstig verläuft als bei essigsaurem und buttersaurem Kalium. Die weiteren Produkte, deren Mengen nicht bestimmt wurden, sind Hydrozimmtsäureester (sehr wenig), dann Capronsäureester und Decan in grösseren Mengen, herrührend aus dem capronsauren Kalium allein.

a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO-$
$CH_3-CH_2\ CH_2-CH_2\ CH_2-COO$

b) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO$
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO$

In der folgenden Uebersicht sind die quantitativen Resultate aller drei Elektrolysen zum bequemen Vergleich nochmals zusammengestellt.

Ich erhielt aus 65—68 gr Esterkaliumsalz mit der dreifachen, molekularen Menge von

essigsaurem Kalium	buttersaurem Kalium
20 gr α-Methyl-	15 gr Propyl-
8 gr Dibenzyl-	7 gr Dibenzyl-
2,5 gr Zimmt-	3 gr Zimmt-
Hydrozimmtsäureester	Hydrozimmtsäureester
Propylbenzol	Amylbenzol
Aethan	Hexan
Essigsäuremethylester	Buttersäurepropylester
harzige Substanzen	harzige Substanzen

von capronsaurem Kalium
9 gr Amylhydrozimmtsäureester
7 gr Dibenzylbernsteinsäureester
2 gr Zimmtsäureester
Hydrozimmtsäureester
Heptylbenzol?
Decan
Capronsäureamylester
harzige Substanzen.

Es ergibt sich daraus, dass die Hauptreaktion in allen drei Fällen die Bildung des aus den elektrolytischen Resten des Estersalzes und der betreffenden fettsauren Salze entstehenden Monocarbonsäureesters ist, dass aber die Menge dieser synthetischen Produkte vom essigsauren zum capronsauren Salz stetig abnimmt. Das zweite elektrosynthetische Produkt, der aus dem Estersalz allein entstehende Dibenzylbernsteinsäureester, ist charakteristischer Weise immer in gleichen Mengen entstanden, ebenso der durch Oxydation des elektrolytischen Restes des Estersalzes sich bildende Zimmtsäureester.

Ueber die durch Elektrolyse gewonnenen Säuren, Dibenzylbernsteinsäure, α-Propylhydrozimmtsäure und α-Amylhydrozimmtsäure, welche bisher nicht bekannt waren, möchte ich im folgenden noch einiges mitteilen.

Dibenzylbernsteinsäure.

$C_6H_5-CH_2-CH-COOH$

$C_6H_5-CH_2-CH-COOH$

stellt im wasserfreien Zustande ein weisses bei 204° unter Kohlensäureabspaltung schmelzendes Pulver vor. Sie löst sich kaum in Wasser, leicht hingegen in einer heissen Lösung von 50% Alkohol, aus welcher sie beim langsamen Erkalten mit einem Molekül Krystallwasser sich abscheidet. Die entstandenen kleinen seidenartig glänzenden Krystallnädelchen verlieren beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure ihr Wasser und gehen wieder in den pulverigen Zustand über.

In absolutem und gewöhnlichem Alkohol löst sie sich sehr leicht, schwieriger in Aether, woraus sie sich beim allmählichen Verdunsten in kleinen Nädelchen, bei raschem Verdunsten in Pulverform abscheidet.

Gegen konzentrierte Salpetersäure ist sie selbst beim Erhitzen indifferent, nach dem Kochen damit abfiltriert und gewaschen schmilzt sie wieder genau bei 204°.

Mit konzentrierter kalter Schwefelsäure verändert sie sich nicht. Mit heisser konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine purpurrote Färbung. Beim Verdünnen und Neutralisieren scheidet sich ein roter Niederschlag aus, der sich in Säuren selbst Essigsäure mit gelber Farbe löst und aus der Lösung beim Neutralisieren sich wieder abscheidet.

Mit Chromalaun, Alaun und Eisensalz präparierte Wolle wird von dem Niederschlag in grünlicher, roter und gelber Nüance gefärbt.

Ueber die Salze der Dibenzylbernsteinsäure ist folgendes zu sagen:

Kalium-, Natrium-, Calcium- und Bariumsalz sind löslich.

Das Ferrisalz, weiss mit gelblichem Stich, ist unlöslich, wird beim Kochen braun, scheidet flockiges,

basisches Salz ab, das durch Mineralsäuren schwer, erst bei längerem Erhitzen zersetzt wird.

Das Chromsalz ist ein grünlicher, flockiger Niederschlag, von Salzsäure schwer zersetzbar.

Das Cadmiumsalz ist löslich, ebenso das Zinksalz.

Das Kupfersalz ist bläulichweiss, löslich in Ammoniak.

Das Bleisalz ist weiss, flockig, in Salpetersäure leicht löslich.

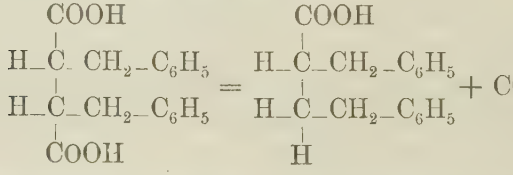
Mit Silbernitrat entsteht ein weisser käsiger, in Ammoniak und Salpetersäure löslicher Niederschlag des Silberalzes aus einer Lösung von dibenzylbernsteinsaurem Natrium.

Das Wismuthsalz ist weiss flockig, in Salpetersäure löslich.

Die Quecksilberverbindungen (Merkuro- und Merkuridibenzylsuccinat) sind weiss, flockig, in Mineralsäuren löslich. Das Zinnsalz ist weiss, löslich im Ueberschuss des zur Fällung verwendeten Stannochlorids, beziehungsweise Stannichlorids.

Wird die Dibenzylbernsteinsäure längere Zeit auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie ein Molekül Kohlendioxyd ab und geht über in

α-β-Dibenzylpropionsäure.



Die folgende Analyse bestätigt dies aufs sicherste: 0,216 gr Substanz mit CuO verbrannt ergaben:

0,6345 gr CO_2 und 0,1405 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$:
80,11 % C	80,31 % C
7,23 % H.	7,09 % H.

Beim Erstarren der flüssigen Schmelze der Dibenzylbernsteinsäure bilden sich strahlige Krystalle, die in Aether löslich sind. Doch ist die Löslichkeit in diesem Mittel noch erheblich geringer wie die der Dibenzylbernsteinsäure. Zum Zwecke der Reinigung wurde die Säure deshalb in Alkohol gelöst und daraus durch teilweises Verdunsten desselben auskrystallisieren gelassen. In Wasser ist die Säure nicht löslich.

Die α-β Dibenzylpropionsäure hat nur schwach saure Eigenschaften, denn sie löst sich erst beim Erwärmen in Kalilauge und macht aus kohlensauren Alkalien in der Kälte keine Kohlensäure frei.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 165°. Mit konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze zeigt sie dieselbe purpurrote Farbenreaktion wie die Dibenzylbernsteinsäure.

α-Propylhydrozimmtsäure.

$$C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}\underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{CH}}\text{–}COOH.$$

Diese ist ein farbloses, ziemlich leicht flüssiges Oel, das selbst bei längerem Stehen nicht erstarrt. Sie lässt sich im Vacuum ohne Zersetzung destillieren und geht unter 15 mm Druck bei einer Temperatur von 185° über. Mit Wasserdämpfen ist die Säure fast nicht flüchtig, beim anhaltenden Destillieren mit Wasserdampf lassen sich nur ganz geringe Mengen übertreiben.

Gegen konzentrierte Salpetersäure verhält sie sich bei gewöhnlicher Temperatur indifferent.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert sie Benzoesäure. Doch ist die Behandlung mit dem Permanganat mehreremale in der Hitze auszuführen, da die Säure gegen dieses Oxydationsmittel ziemlich beständig ist. Die entstandene Benzoesäure wies ich durch den Schmelzpunkt 121° und Sublimation nach.

Was die Salze betrifft, so sind Kalium- und Natriumsalz am beständigsten, ebenso sind noch beständig das Barium- und Calciumsalz. (Das Calciumsalz ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich als in warmem.)

Ebenso ist auch das Magnesiumsalz noch löslich und beständig.

Die Salze der Schwermetalle sind mit Ausnahme des Silbersalzes unbeständig und werden meist hydrolytisch unter Abscheidung des betreffenden Hydroxyds gespalten.

Das Silbersalz ist weiss, käsig, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser und krystallisiert beim Abkühlen sofort wieder aus.

Das Kupfersalz ist löslich in Aether, jedoch nur kurze Zeit beständig und spaltet sich bald hydrolytisch in Säure und Kupferhydroxyd.

Eisen-, Chrom-, Zink- und Bleisalze werden ebenfalls hydrolytisch gespalten.

α-Amylhydrozimmtsäure.

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle C_5H_{11}}{\underset{|}{CH}}-COOH.$$

Die Amylhydrozimmtsäure wurde als ganz schwach gelblich gefärbtes Oel erhalten, das auch bei längerem Stehen nicht in den festen Aggregatzustand übergeht.

Sie lässt sich bei vermindertem Druck destillieren und geht unter 15 mm bei 195° über.

Bei diesem Versuch wurde durch eine geringfügige Zersetzung, wahrscheinlich durch den zur Verhinderung des Stossens durchgesaugten Luftstrom hervorgerufen, etwas Benzoesäure gebildet, welche durch den Schmelzpunkt 121° und Sublimation nachgewiesen wurde.

Konzentrierte Salpetersäure ist auf die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung.

Durch Kaliumpermanganat wird sie beim Erwärmen in Benzoesäure unter Braunsteinabscheidung übergeführt,

und zwar geht hier die Oxydation entschieden leichter als bei der Propylhydrozimmtsäure vor sich. Von den Salzen der Amylhydrozimmtsäure sind Kalium- und Natriumsalz in grösserer Konzentration beständig, sie erfahren aber bei sehr starker Verdünnung hydrolytische Spaltung, wobei Trübung der Lösung infolge Abscheidung der freien Säure eintritt. Das Bariumsalz ist ebenfalls noch ziemlich beständig, weniger das Calciumsalz, während das Magnesiumsalz sich sehr leicht in Säure und Magnesiumhydroxyd zerlegt.

Von den Salzen der Schwermetalle ist nur das Silbersalz fassbar. Es bildet einen weissen käsigen Niederschlag beim Versetzen der Kalisalzlösung mit Silbernitrat, der in heissem Wasser schwer löslich ist.

Das Kupfersalz ist sofort nach der Fällung in Aether löslich, zersetzt sich aber bald in Kupferhydroxyd und Säure.

Zink-, Eisen-, Blei- und Zinnsalze sind nicht herstellbar, sie werden bei der Fällung sofort unter Abscheidung des Metallhydroxydes hydrolytisch gespalten.

Anhang.

Ueber die Elektrolyse von dibenzylessigsaurem Kalium mit fettsauren Salzen.

Wie in der Einleitung bemerkt, suchte ich auch den bei der Herstellung des Monobenzylmalonsäureesters als Nebenprodukt auftretenden Dibenzylmalonsäureester in das Estersalz zu verwandeln und dieses mit fettsauren Salzen zu elektrolysieren, musste aber wegen der Unbeständigkeit desselben davon Abstand nehmen. Um aber wenigstens das dabei gewonnene Material von Dibenzylessigsäure auszunützen, führte ich die beabsichtigten Versuche mit diesem durch, worüber ich im folgenden kurz berichte: Zur Verarbeitung verfügte ich über eine Menge von 122 gr reinem Dibenzylmalonsäureester, den ich grösstenteils bei der Darstellung des Monobenzylmalonsäureesters, teilweise aber auch durch Behandeln des dabei erhaltenen Zwischenlaufs mit der entsprechenden Menge Benzylchlorid und Natriumalkoholat und aus regenerierter Monobenzylmalonsäureestersäure, die aus den Elektrolysen stammte, erhalten hatte.

Bei dem Versuch der Herstellung des Esterkalisalzes der Dibenzylmalonsäure aus dem Dibenzylmalonsäureester verfuhr ich folgendermassen: 62 gr Dibenzylmalonsäureester wurden mit 20 ccm Alkohol und der zur Halbverseifung nötigen Menge alkoholischen Kalis (10,21 gr) versetzt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatte sich ein krystallinischer Niederschlag abgeschieden, welcher abfiltriert und in Wasser gelöst wurde.

Die wässerige Lösung zersetzte ich mit Salzsäure, zog den erhaltenen Niederschlag mit Aether aus und liess diesen dann verdunsten.

Es hinterblieb eine weisse Substanz vom Schmelzpunkt 162°, war also Dibenzylmalonsäure, wie auch folgende Analyse beweist:

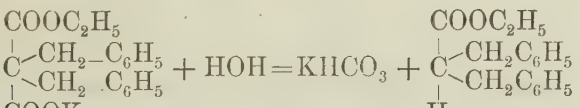
0,2031 gr Substanz mit CuO verbrannt ergaben:
0,534 gr CO_2 und 0,1043 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$:
71,70% C	71,83% C
5,71% H	5,63% H.

Die Menge der Dibenzylmalonsäure betrug nur $^1/_2$ gr.

Das Filtrat von dibenzylmalonsaurem Kalium musste das Estersalz enthalten.

Ich versuchte erst aus demselben den Alkohol abzudestillieren, doch trat schon beim Erwärmen auf 30° eine starke Trübung ein, die auf eintretende Zersetzung schliessen liess. Dass dies wirklich der Fall war, konnte ich durch Ausäthern eines Teiles der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung, Verseifen des Rückstandes des ätherischen Extraktes und Abscheidung der Säure, welche durch den Schmelzpunkt 85° als Dibenzylessigsäure identifiziert wurde, nachweisen. Es war also folgende Reaktion eingetreten.



Um diese Zersetzung zu verhindern, versuchte ich den Alkohol bei niedriger Temperatur (15°) im Vacuum zu entfernen. Aber auch unter diesen Umständen trat die gleiche Zersetzung ein, wie die Abscheidung von kohlensaurem Kalium bewies.

Ebensowenig Erfolg hatte der in einer kleinen Probe ausgeführte Versuch durch Zersetzen mit Säure die freie Estersäure herzustellen und diese mit Aether zu extrahieren. Beim Zusatz von Salzsäure trat vielmehr kräftige Kohlensäureentwicklung ein und es schied sich Dibenzylessigester ab. Vielfach variierte Versuche

durch starke Kühlung hatten keine besseren Resultate, sie bewiesen nur, dass die Halbverseifung des Dibenzylmalonsäureesters fast ganz glatt zum Dibenzylessigester führt. Ich ging daher zur Darstellung dieses Körpers, respektive seines Kaliumsalzes über, wobei ich die gemachten Beobachtungen sehr gut verwerten konnte.

Den noch vorhandenen Rest der alkoholischen Lösung dampfte ich ohne weiteres ab und ätherte den abgeschiedenen Dibenzylessigester aus. In der wässerigen Lösung befand sich ausser Carbonat noch eine kleine Menge von dibenzylessigsaurem Kalium, das durch Verseifen des Esters während des Abdampfens entstanden war.

Die Verarbeitung der noch vorhandenen 60 gr Dibenzylmalonsäureester führte ich auf Grund meiner vorhin gemachten Betrachtungen wie folgt aus:

Der Ester wurde mit ca. 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und am Rückflusskühler erhitzt. In diese Lösung liess ich tropfenweise die für die Halbverseifung notwendige Menge alkoholischen Kalis (9,88 gr) einfliessen und erhitzte noch eine Stunde weiter. Hierauf fügte ich die gleiche Menge alkoholischen Kalis zu, um den gebildeten Dibenzylessigester zu verseifen und erhitzte noch während zweier Stunden am Rückflusskühler. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, zum Rückstand Wasser gegeben und nach dem Ausäthern einer kleinen nicht verseiften Menge Dibenzylessigester (3 gr) die wässrige Lösung mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Dibenzylessigsäure wurde mit Aether ausgezogen und aus Benzolbenzin umkrystallisiert, um kleine Mengen Dibenzylmalonsäure, welche darin unlöslich sind, zu entfernen. Der Schmelzpunkt 85° beweist die Reinheit der vorliegenden Dibenzylessigsäure.

Erhalten wurden 40 gr. Es ist also die Umwandlung nahezu glatt vor sich gegangen, denn theoretisch sollten 42 gr entstehen.

Die auf solchem Wege erhaltene Dibenzylessigsäure wurde noch mit der durch Verseifung des vorher gewonnenen Dibenzylessigesters erhaltenen vereinigt, durch Neutralisation mit reinem kohlensauren Kalium in das dibenzylessigsaure Kalium verwandelt und dieses dann auf die Konzentration 1,5: 1 gebracht.

Zuerst elektrolysierte ich das Salz für sich.

Elektrolyse von dibenzylessigsaurem Kalium.

Anodenraum:	Kathodenraum:
Dibenzylessigsaures Kalium 45 gr (1,5 : 1)	Kaliumcarbonatlösung (1 : 1) und Durchleiten von Kohlendioxyd

Stromstärke 2—2,5 Ampère.
Spannung 18 Volt.

Die Gasanalysen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
CO_2:	47,0%	35,4%	45,2%
O :	52,2%	63,5%	53,2%
CO :	—	—	—
Rest:	0,8%	1,1%	1,6%.

Schon nach kurzer Zeit schied sich eine weisse Substanz ab, welche abfiltriert und getrocknet den genauen Schmelzpunkt 85° hatte, also Dibenzylessigsäure war. Ich neutralisierte den Elektrolyten und destillierte im Wasserdampfstrom, um eventuell gebildeten Kohlenwasserstoff überzutreiben. Ein solcher konnte aber nicht gefunden werden. Ich elektrolysierte neuerdings, nachdem der Elektrolyt alkalisch gemacht worden war, doch konnte ich immer nur die Abscheidung von Dibenzylessigsäure konstatieren. Die Prüfung auf einen Kohlenwasserstoff blieb erfolglos.

Die Gasanalysen bestätigen auch das eben Angeführte.

Aus ihren Resultaten ergibt sich nur folgende Reaktionsgleichung:

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5-CH_2 \\ C_6H_5-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\_COO + H_2O =$$
$$2\,(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH + O \rightarrow$$

Darauf versuchte ich die Elektrolyse von dibenzylessigsaurem Kalium mit essigsaurem Kalium durchzuführen.

Als ich aber dibenzylessigsaures Kalium (Konzentration 1,5 : 1) mit Kaliumacetatlösung gleicher Konzentration im molekularen Verhältnis 1 : 3 zusammenbrachte, zeigte es sich, dass beide Lösungen auf keine Weise mit einander vermischt werden konnten.

Die Acetatlösung schied sich immer wieder auf der Lösung des dibenzylessigsauren Kaliums ab. Auch Verdünnen der beiden Lösungen auf Konzentrationen 1,25 : 1 oder 1 : 1 und zuletzt 0,75 : 1 erzielten keinen Erfolg. Erst durch einen grossen Zusatz von Wasser konnte die Mischung bewirkt werden. Eine derartige Lösung war jedoch ihrer zu grossen Verdünnung wegen zur Elektrolyse nicht mehr zu verwenden, sodass ich den Versuch aufgab.

Da ein Vorversuch ergeben hatte, dass sich das dibenzylessigsaure Kalium von der Konzentration 1,5 : 1 ganz gut mit einer Lösung von buttersaurem Kalium vermischen liess, so isolierte ich aus der erhaltenen verdünnten Lösung die Dibenzylessigsäure, befreite sie durch Stehenlassen über Kalk von Essigsäure und führte sie nach dem Reinigen wieder in dibenzylessigsaures Kalium (Konzentration 1,5 : 1) über.

Elektrolyse von dibenzylessigsaurem Kalium mit buttersaurem Kalium.

Anodenraum:	Kathodenraum:
Dibenzylessigsaures Kalium 22,5 gr (1,5 : 1)	Kaliumcarbonatlösung (1 : 1)
buttersaures Kalium 30,5 gr (1,5 : 1)	und Durchleiten von Kohlendioxyd.

Molekulares Mischungsverhältnis 1 : 3.

Stromstärke 2—2,5 Ampère,
Spannung 18 Volt.

Gasanalysen:

	I.	II.	III.
CO_2:	57,4 %	52,6 %	49,8 %
O :	40,1 %	44,6 %	47,8 %
CO :	0,4 %	— %	0,6 %
Rest:	2,1 %	2,8 %	1,8 %

Schon aus den Resultaten der Gasanalysen war zu schliessen, dass, trotz des vorhandenen buttersauren Kaliums, keine andere wesentliche Reaktion als die Regenerierung der Dibenzylessigsäure eintritt.

Es trat denn auch schon nach kurzer Zeit im Elektrolyten eine grössere Menge eines festen Körpers auf, der sich bei der Untersuchung als Dibenzylessigsäure erwies.

Um deren Regenerierung zu verhindern, setzte ich der Lösung eine kleine Menge Alkali zu und elektrolysierte neuerdings unter denselben Bedingungen. Aber auch diesmal wurde, allerdings etwas später, die gleiche Abscheidung erhalten. Nun brachte ich in den Elektrolyten in einem Musselinesäckchen festes Kaliumcarbonat und elektrolysierte, trotzdem sich immer noch Dibenzylessigsäure abschied, längere Zeit.

Der Elektrolyt wurde ausgeäthert, das ausgeätherte und hierauf durch Abdampfen vom Aether befreite Produkt mit Natronlauge neutralisiert und im Wasserdampfstrom destilliert. Einige Oeltropfen von kohlenwasserstoffähnlichem Geruch gingen dabei über. Ich nahm dieselben in Aether auf, trocknete die Lösung mit Chlorcalcium und unterwarf sie dann der Destillation.

Nach dem Verjagen des Aethers gingen bei 69^0 kleine Mengen von Hexan ins Destillat, die aus dem buttersauren Kalium entstanden waren, dann stieg das Thermometer plötzlich auf 240^0, wobei nur ganz minimale Anteile erhalten wurden. Das Oel zeigte bei der Prüfung auch das Verhalten eines Kohlenwasserstoffs, doch war es nicht möglich denselben näher zu bestimmen.

Dem Siedepunkte nach zu schliessen könnte hier allerdings das erwartete Dibenzylbutan vorliegen.

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2 \\ C_6H_5-CH_2 \end{array}\right> CH-COO- \\ \qquad\quad \uparrow \\ \; CH_5-CH_2-CH_2-COO- \end{array} = \left.\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2 \\ C_6H_5-CH_2 \end{array}\right> CH-CH_2-CH_2-CH_3 + 2CO_2.$$

Ich versuchte nun den Kohlenwasserstoff in grösseren Mengen durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu gewinnen, aber bei allen diesen Versuchen wurden die gleichen, schlechten Ausbeuten erhalten.

Obgleich nach diesem Ergebnis eigentlich vorauszusehen war, dass auch andere fettsaure Salze eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht bewirken werden, führte ich doch noch die Elektrolyse von dibenzylessigsaurem Kalium mit capronsaurem Kalium durch.

Die Mischung beider Lösungen gelang.

Anodenraum:	Kathodenraum:
Dibenzylessigsaures Kalium 22,5 gr (1,5 : 1)	Kaliumcarbonatlösung (1 : 1

capronsaures Kalium 37,39 gr (1,5 : 1) Molekulares Mischungsverhältnis 1 : 3. und Durchleiten von Kohlendioxyd

Stromstärke 2—2,5 Ampère, Spannung 18 Volt.

Gasanalysen:

	I.	II.	III.
CO_2:	58,4%	49,6%	48,2%
O :	39,9%	47,8%	49,0%
CO :	0,5%	0,2%	1,2%
Rest:	1,2%	2,4%	1,6%.

Die auch hier sehr bald eintretende Abscheidung von Dibenzylessigsäure, welche auf keine Weise zu verhindern war, bestätigte sofort die vorgefasste Meinung, ich führte aber trotzdem die Elektrolyse während längerer Zeit fort und verarbeitete den Elektrolyten in gleicher Weise wie vorhin.

Auch diesmal gingen mit den Wasserdämpfen kleine Mengen eines Oeles ins Destillat, aus welchem, wie der Siedepunkt 169° zeigt, etwas Decan, das Elektrolysenprodukt von capronsaurem Kalium und zuletzt bei etwa 280° etwas Kohlenwasserstoff isoliert werden konnten.

Die Frage, ob hier das erwartete Dibenzylhexan vorliegt, konnte ebensowenig wie im vorhergehenden Fall entschieden werden.

Auffallend ist bei diesen beiden Elektrolysen, dass trotz der hohen Stromdichte die gewöhnlichen Produkte der doch in verhältnismässig grossen Mengen vorliegenden fettsauren Salze nur in ganz unbedeutendem Masse entstanden. Die Abscheidung von Dibenzylessigsäure war die Hauptreaktion, woraus folgt, dass auch bei so hohen Stromdichten, 400 Ampère pro qdm, doch nur vorwiegend das leichter zersetzbare Salz, hier das dibenzylessigsaure Kalium, der Stromwirkung unterliegt.